

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes  
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) 202 901

Int.Cl.<sup>3</sup> 3(51) C 30 B 15/14  
C 30 B 29/16

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 30 B/ 2317 913

(22) 15.07.81

(44) 05.10.83

(71) AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR, BERLIN, DD

(72) REICHE, PETER, DIPL.-ING.; HERMONEIT, BERND; DD

(73) siehe (72)

(74) ADW D. DDR ZENTRALINST. OPTIK U. SPEKTROSKOPIE PATENTBUERO 1199 BERLIN RUDOWER  
CHAUSSEE 5

(54) ANORDNUNG ZUR ZÜCHTUNG OXIDISCHER EINKRISTALLE NACH DEM CZOCHRALSKI-VERFAHREN

(57) Die Erfindung ist anwendbar in der Kristallzüchtung. Sie dient zur Herstellung besonders temperaturempfindlicher oxidischer Einkristalle. Ziel der Erfindung ist es, möglichst homogene, spannungsfreie Einkristalle ziehen zu können und eine höhere, auf die Schmelzlösung bezogene Ausbeute zu erzielen. Die Aufgabe besteht darin, durch zweckmäßige Gestaltung des Hochfrequenz-Heizsystems sowie ergänzende, die Temperaturverteilung beeinflussende Maßnahmen einen sehr flachen Temperaturgradienten im gesamten Züchtungsraum einzustellen. Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß unter dem Schmelztiegel ein beispielsweise ringförmiger Bodenheizer angeordnet ist und das Hochfrequenz-Heizsystem aus zwei in Reihe geschalteten, vom gleichen Hochfrequenzstrom durchflossenen Spulenabschnitten besteht. Dabei umgibt der untere Spulenabschnitt den Schmelztiegel und den Bodenheizer und der obere Spulenabschnitt den Nachheizer. Um das Eindringen kälterer Luft in den Züchtungsraum zu unterbinden, ist die Einblicköffnung des Nachheizers mittels einer temperaturbeständigen durchsichtigen Scheibe abgedichtet. Figur



Wirtschaftspatent

Erteilt gemä§ 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes  
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) 202 901

Int.Cl.<sup>3</sup> 3(51) C 30 B 15/14  
C 30 B 29/16

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP C 30 B/ 2317 913

(22) 15.07.81

(44) 05.10.83

(71) AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR, BERLIN, DD

(72) REICHE, PETER, DIPL.-ING.; HERMONEIT, BERND; DD;

(73) siehe (72)

(74) ADW D. DDR ZENTRALINST. OPTIK U. SPEKTROSKOPIE PATENTBUERO 1199 BERLIN RUDOWER  
CHAUSSEE 5

(54) ANORDNUNG ZUR ZUECHTUNG OXIDISCHER EINKRISTALLE NACH DEM CZOCHRALSKI-VERFAHREN

(57) Die Erfindung ist anwendbar in der Kristallzüchtung. Sie dient zur Herstellung besonders temperaturempfindlicher oxidischer Einkristalle. Ziel der Erfindung ist es, möglichst homogene, spannungsfreie Einkristalle ziehen zu können und eine höhere, auf die Schmelzlösung bezogene Ausbeute zu erzielen. Die Aufgabe besteht darin, durch zweckmäßige Gestaltung des Hochfrequenz-Heizsystems sowie ergänzende, die Temperaturverteilung beeinflussende Maßnahmen einen sehr flachen Temperaturgradienten im gesamten Züchtungsraum einzustellen. Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß unter dem Schmelztiegel ein beispielsweise ringförmiger Bodenheizer angeordnet ist und das Hochfrequenz-Heizsystem aus zwei in Reihe geschalteten, vom gleichen Hochfrequenzstrom durchflossenen Spulenabschnitten besteht. Dabei umgibt der untere Spulenabschnitt den Schmelztiegel und den Bodenheizer und der obere Spulenabschnitt den Nachheizer. Um das Eindringen kälterer Luft in den Züchtungsraum zu unterbinden, ist die Einblicköffnung des Nachheizers mittels einer temperaturbeständigen durchsichtigen Scheibe abgedichtet. Figur

Zur PS Nr. 202.901

ist eine Zweitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs. 1 d. Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

Peter Reiche  
Berndt Hermoneit

Berlin, 17. 06. 1981

Zustellungsbevollmächtigt:

Akademie der Wissenschaften der DDR  
Zentralinstitut für Optik und  
Spektroskopie - Patentbüro

1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 6

# Anordnung zur Züchtung oxidischer Einkristalle nach dem Czochralski-Verfahren

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung ist anwendbar in der Kristallzüchtung. Sie ermöglicht die Herstellung besonders temperaturempfindlicher oxidischer Einkristalle nach dem Czochralski-Verfahren.

## Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zahlreiche Kristallarten werden für die verschiedensten Anwendungszwecke durch Kristallisation aus der Schmelze nach an sich bekannten Verfahren, beispielsweise nach dem Czochralski-Verfahren

(K.-Th. W i l k e , "Kristallzüchtung", Berlin 1973), hergestellt. Das geschieht unter Benutzung von an sich bekannten, in vielfältigen Varianten ausgestalteten Züchtungsapparaturen. Oft stellen diese Apparaturen sehr aufwendige Anlagen dar, deren rationelle Ausnutzung ein sehr wesentlicher Gesichtspunkt für die Ökonomie der betreffenden Herstellungsverfahren von Kristallen ist.

Bei den Züchtungsverfahren aus der Schmelze entstehen die Kristalle naturgemäß bei einer Temperatur in der Nähe ihres Schmelzpunktes. Wichtige, die Qualität und Ausbeute bestimmende Faktoren sind die axialen und radialen Temperaturgradienten, da sie z. B. die Vorgänge an der Phasengrenze fest-flüssig und somit die Realstruktur des wachsenden Kristalls wesentlich beeinflussen. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang die in der Literatur beschriebene Züchtung von versetzungsfreien GGG-Einkristallen

(Bohm, Kürsten, Reiche, Schalge - phys. stat. sol(a)39 (1977) 517).

Zum anderen bestimmen die Temperaturverhältnisse auch die erfolgreiche Abkühlung des Kristalls auf Raumtemperatur und die sich anschließende Bearbeitung, da während dieser Abkühlzeit im Kristall Spannungen entstehen. Der Verlauf des Temperaturgradienten wird besonders beeinflusst durch Wärmezufuhr zum Züchtungsraum,

Verlauf der Konvektion in und oberhalb der Schmelze, Wärmeaustausch mit der den Züchtungsraum umgebenden Atmosphäre,

Wärmeableitung durch den Kristall, Strahlungsvorgänge der Kristall- bzw. Schmelzoberfläche und durch Kristallisationswärme.

Die am häufigsten angewendete Methode zur Züchtung von oxidischen Einkristallen ist das Czochralski-Verfahren, wobei zur Erzeugung der Schmelztemperatur die Hochfrequenz- und Widerstandsheizung üblich sind. Die in Abhängigkeit von der Atmosphäre und dem Heizermaterial geringen erreichbaren Temperaturen bei der Widerstandsheizung führte besonders bei der Züchtung von oxidischen Einkristallen zur bevorzugten Anwendung der Hochfrequenz-Heizung. Die trägheitsarme Einstellung der Temperatur bei Änderung der Hochfrequenz-Leistung und die verbesserte Homogenität der Schmelze, hervorgerufen durch die Rührwirkung des begleitenden Magnetfeldes in der Schmelze, sind weitere Vorteile bei der Anwendung der Hochfrequenz-Heizung.

Nachteilig sind der große apparative Aufwand und die Schwierigkeiten bei der Realisierung geeigneter Temperaturgradienten.

Zur Schaffung geeigneter Temperaturgradienten sind nachstehend genannte Lösungen bekannt, die auch angewendet werden: Einbettung des Metalltiegels in temperaturbeständiges, wärmeisolierendes Material, z. B. MgO- oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Granulat, thermische Abschirmung des wachsenden Kristalls durch Abschirmbleche oder andere thermisch abschirmende Anordnungen ("passive" Nachheizer), wodurch sich der Kristall in einem gleichmäßigen Temperaturfeld befindet, in welchem er nach dem Ende des Wachstumsvorganges durch langsames Vermindern der zum Schmelzen benutzten Heizleistung abgekühlt wird. Bekannt ist auch, die den Kristall umgebende, thermisch abschirmende Anordnung mit einer zusätzlichen selbständigen Heizung ("aktiver" Nachheizer) auszustatten, wodurch weitergehende Möglichkeiten für die Etablierung eines gleichmäßigen Temperaturfeldes und von speziellen Abkühl- und Temperprogrammen gegeben sind.

Bei der Anwendung passiver Nachheizer ist die Einstellung kleiner axialer Gradienten sehr schwierig und deshalb auch begrenzt. Aktive Nachheizer sind vorwiegend widerstandsbeheizte Systeme und auf Grund der Abhängigkeit des Heizermaterials von der Atmosphäre und Temperatur begrenzt

anwendbar. Außerdem sind bei der Heizung des Tiegels mit Hochfrequenz-System apparative und konstruktive Schwierigkeiten zu überwinden.

Die im gesamten Züchtungsraum erreichbaren Temperaturverhältnisse sind bei den bisher bekannten technischen Lösungen infolge der Ableitung der Wärme durch den Tiegelboden begrenzt. Am Tiegelboden erfolgt auf Grund des Verlaufs des Hochfrequenz-Feldes in der Spule keine Wärmeerzeugung. Zu flache Gradienten führen während des Züchtungsverlaufs zu einer vom Tiegelboden ausgehenden polykristallinen Erstarrung des Schmelzgutes. Infolgedessen ist der Anteil der gesamten Schmelze, der als Einkristall gewonnen werden kann, begrenzt. Häufig ist sogar ein vorzeitiges Abbrechen des Züchtungsprozesses erforderlich.

Aus der Fachliteratur ist bereits bekannt, Schmelztiegel und Nachheizer mit voneinander getrennten Hochfrequenz-Spulen aufzuheizen

(P.A. Arsenjew u.a., "Kristalle in der modernen Lasertechnik", Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1980, S. 41).

An gleicher Stelle wird davon gesprochen, daß prinzipiell die Aufheizung des Schmelztiegels und des Nachheizers mit einer einzigen in der Form speziell angepaßten Hochfrequenzspule geschehen könne; man jedoch in einem solchen Falle auf Schwierigkeiten bei der Durchführung der Temperung des gezogenen Kristalls stößt (a.a.o., Zeilen 27-30). Hierin ist zweifellos ein Vorurteil der Fachwelt zu erkennen, das es zu überwinden gilt.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, unter Anwendung des Czochralski-Verfahrens die Herstellung insbesondere oxidischer Einkristalle mit geringen Realbaufehlern und geringen thermischen Spannungen zu ermöglichen und das Verhältnis der Ausbeute Kristall zu Schmelze zu verbessern,

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch zweckmäßige Gestaltung des Hochfrequenz-Heizsystems sowie ergänzende, die Temperaturverteilung beeinflussende Maßnahmen einen sehr flachen Temperaturgradienten im gesamten Zuchtungsraum zu erreichen.

Ferner soll eine bessere Ausnutzung der Ausgangsmaterialien auch bei extrem kleinen axialen und radialen Temperaturgradienten erzielbar sein.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine Anordnung zur Durchführung des Czochralski-Verfahrens, mit einem den Schmelztiegel und den darüber befindlichen Nachheizer umgebenden Hochfrequenz-Heizsystem, bei der erfindungsgemäß unter dem Schmelztiegel ein Bodenheizer angeordnet ist und das Hochfrequenz-Heizsystem aus zwei in Reihe geschalteten, vom gleichen Hochfrequenzstrom durchflossenen Spulenabschnitten besteht.

Dabei umgibt der untere Spulenabschnitt den Schmelztiegel und den Bodenheizer und der obere Spulenabschnitt den Nachheizer.

Ein weiteres wesentliches Merkmal besteht darin, daß die Einblicköffnung des Nachheizers mittels einer temperaturbeständigen durchsichtigen Scheibe abgedichtet ist. Dadurch wird das Eindringen kälterer Luft in den Zuchtungsraum unterbunden.

Abmessung und Wärmeisolierung des Nachheizers sowie die Windungszahl des den Nachheizer umgebenden oberen Spulenabschnittes und dessen Abstand zum unteren Spulenabschnitt sind der gewünschten Temperaturverteilung im Nachheizer angepaßt.

Zweckmäßigerweise hat der Bodenheizer den gleichen Durchmesser wie der Schmelztiegel.

Hinsichtlich der Form des Bodenheizers werden zwei Varianten vorgeschlagen.

Er kann beispielsweise die Form eines Ringes haben und entweder mit dem Schmelztiegelboden fest verbunden (verschweißt) oder nicht fest verbunden sein. Die letztgenannte Lösung ist materialsparend, da der separate ringförmige Bodenheizer für



mehrere Schmelztiegel benutzbar ist.

Der Bodenheizer kann aber auch tiegelförmig ausgebildet sein. In diesem Fall sind die einander zugekehrten Böden des Schmelztiegels und des Bodenheizers durch ein geeignetes Material, das ein Zusammensintern der Böden verhindert, voneinander getrennt. Für diesen Zweck eignet sich gut eine Keramikscheibe.

Das Einblickfenster des Nachheizers besteht in Abhängigkeit von der Schmelztemperatur aus Quarz, Saphir oder Spinell.

#### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden. Die zugehörige Zeichnung zeigt schematisch den erfindungsgemäßen Aufbau einer Züchtungsapparatur, wie sie beispielsweise zur Herstellung von  $\text{LiNbO}_3$ -Einkristallen benutzt wird.

Ein wesentliches Merkmal der erfindungsgemäß ausgebildeten Züchtungsapparatur ist das Hochfrequenz-Heizsystem, das aus zwei miteinander verbundenen Spulenabschnitten 1, 2 besteht. Der untere Spulenabschnitt 1 umgibt einen Quarzbecher 3, der zur Aufnahme der beiden Platintiegel, und zwar des Schmelztiegels 4 und des Bodenheizers 5, dient. Die Zwischenräume sind mit Schmelzkorund 6 ausgefüllt. Der Schmelztiegel 4 ist bei der hier aufgezeigten Ausführungsform auf einen den Boden nach obenweisenden tiegelförmigen Bodenheizer 5 gestellt. Eine Keramikscheibe 7 trennt den Boden des Schmelztiegels 4 vom Boden des Bodenheizers 5, damit diese nicht zusammensintern (schweißen) können. Diese Tiegelanordnung ermöglicht auf Grund einer homogenen Temperaturverteilung ein Leerziehen des Schmelztiegels 4. Da der Bodenheizer 5 nicht mit dem Schmelztiegel 4 fest verbunden ist, kann er bei einer neuen Beschickung sofort wieder verwendet werden. Der obere Spulenabschnitt 2 umgibt den aktiven Nachheizer, bestehend aus einem Platinbecher 8, einem Keramikrohr 9 und

einem Einblickfenster 10, das aus einem kristallinen Material besteht, um zu verhindern, daß die kältere Luft, die im Rezipienten vorhanden ist, an den Kristall gelangen kann. Dies würde zu thermischen Spannungen und damit zum Zerspringen des Kristalls führen. Das Material des Einblickfensters 10 muß so gewählt werden, daß es gegenüber verdampfenden Bestandteilen des Tiegelinhalts resistent und sein Schmelzpunkt höher ist als die Temperatur im Nachheizer 8, 9.

Bei der Züchtung von Lithiumniobat hat sich Saphir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gut bewährt. Die Anzahl der Windungen des oberen Spulenabschnittes 2 richtet sich nach den im Nachheizer 8, 9 gewünschten Temperaturen. Eine Erhöhung der Windungszahl bedeutet eine höhere Temperatur, eine Verringerung der Windungszahl, ein Senken der Temperatur im Nachheizer 8, 9. Eine erfindungsgemäß ausgebildete Kristallzüchtungsapparatur ermöglicht die Herstellung oxidischer Einkristalle, die nur geringe Realbaufehler sowie geringe thermische Spannungen aufweisen. Die Verwendung eines Bodenheizers führt dazu, daß ein weit größerer Anteil des Schmelzgutes als sonst üblich für das Ziehen des Einkristalls ausgenutzt wird.

Erfindungsanspruch

1. Anordnung zur Züchtung oxidischer Einkristalle nach dem Czochralski-Verfahren, mit einem den Schmelztiegel und den darüber befindlichen Nachheizer umgebenden Hochfrequenz-Heizsystem, gekennzeichnet dadurch, daß unter dem Schmelztiegel ein Bodenheizer angeordnet ist und das Hochfrequenz-Heizsystem aus zwei in Reihe geschalteten, vom gleichen Hochfrequenzstrom durchflossenen Spulenabschnitten besteht, wobei der untere Spulenabschnitt den Schmelztiegel und den Bodenheizer und der obere Spulenabschnitt den Nachheizer umgibt, und daß die Einblicköffnung des Nachheizers mittels einer temperaturbeständigen durchsichtigen Scheibe abgedichtet ist.
2. Anordnung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß Abmessung und Wärmeisolierung des Nachheizers sowie die Windungszahl des den Nachheizer umgebenden oberen Spulenabschnittes und dessen Abstand zum unteren Spulenabschnitt der gewünschten Temperaturverteilung im Nachheizer angepaßt sind.
3. Anordnung nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß der Bodenheizer den gleichen Durchmesser wie der Schmelztiegel aufweist.
4. Anordnung nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß der Bodenheizer ringförmig ausgebildet ist.

5. Anordnung nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß der Bodenheizer tiegelförmig ausgebildet und sein Boden dem Schmelztiegelboden zugewandt ist.
6. Anordnung nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß der Schmelztiegelboden und der Boden des Bodenheizers durch ein das Zusammensintern der Böden verhin-derndes Material, z. B. durch eine Keramikscheibe, von-einander getrennt sind. —
7. Anordnung nach Punkt 1 bis 3 und einem der Punkte 4 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß das Einblick-fenster des Nachheizers in Abhängigkeit von der Schmelz-temperatur aus Quarz, Saphir oder Spinell besteht.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen



1.  $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$
2.  $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$
3.  $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$
4.  $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$
5.  $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$
6.  $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$
7.  $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$
8.  $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$
9.  $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$
10.  $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$